

BREVET D'INVENTION.

Gr. 15. — Cl. 3.

N° 843.370

419

Procédé de préparation de carburants très indétonants.

Compagnie de Produits Chimiques et Électrométallurgiques ALAIS, FROGES et CAMARGUE
résidant en France (Seine).

Demandé le 8 mars 1938, à 14^h 31^m, à Paris.

Délivré le 27 mars 1939. — Publié le 3 juillet 1939.

[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'art. 11 § 7 de la loi du 5 juillet 1844
modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

On sait que l'on peut préparer des mélanges d'alcools riches en alcool isobutylique en faisant réagir sous pression de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en présence de catalyseurs convenables.

On sait également que l'on peut déshydrater catalytiquement ces alcools en carbures éthyléniques et que l'on peut ensuite polymériser les oléfines obtenues, de façon à obtenir des mélanges de carbures riches en iso-octène qui constituent éventuellement, après hydrogénation des doubles liaisons, des carburants de tout premier ordre.

Malheureusement, au cours de la synthèse initiale, il se forme toujours à côté des alcools à plus de deux atomes de carbone, une proportion très importante d'alcool méthylique. Par déshydratation, cet alcool conduit à la formation d'oxyde de méthyle qui ne peut être ensuite polymérisé. On est donc obligé de séparer d'abord cet alcool dont on n'a pas toujours une utilisation intéressante. On peut, il est vrai, le faire repasser sur le catalyseur en même temps que l'oxyde de carbone et l'hydrogène de façon à ne sortir finalement

que des alcools supérieurs, mais cela complique beaucoup les opérations.

On a maintenant trouvé que, s'il était assez difficile au cours de la première synthèse de préparer uniquement des alcools sans faire de méthanol, il était relativement facile en choisissant convenablement les conditions de température de pression et de vitesses de passage, ainsi que les catalyseurs utilisés, d'obtenir des mélanges de carbures d'hydrogène et d'alcools supérieurs ne renfermant pratiquement pas d'alcool méthylique. Ces mélanges sont ensuite très faciles à déshydrater et à polymériser, car les carbures formés ne peuvent en rien gêner les opérations ultérieures.

Pour obtenir des carburants très indétonants, il est préférable d'utiliser dans cette synthèse des catalyseurs voisins de ceux qui sont employés dans la synthèse des alcools supérieurs riches en alcool isobutylique et constitués par des mélanges d'oxydes des métaux des groupes 1, 2, 6 et 7 de la classification périodique des éléments. En principe, le catalyseur doit toujours renfermer un élément au moins

du groupe 1, à savoir Li, Na, K, Rb et Cs et un ou plusieurs éléments des groupes 2, 6 et 7, à savoir, Zn, Cd, Hg, Cr, Mo, W, Mn, Re. Eventuellement l'addition à ces mélanges de petites quantités de métaux du groupe Fe, Ni, Co ou du groupe Cu, Ag, Au ou du groupe V, Nb, Ta peut améliorer les rendements. Ces catalyseurs peuvent naturellement être déposés sur des supports appropriés.

Avec ces catalyseurs, et à condition d'opérer avec des vitesses de passage, des températures et des pressions convenables, on obtient des mélanges de carbures ou majeure partie non saturés et d'alcools à plus de deux atomes de carbone, à chaînes très ramifiées, sans formation notable d'alcool méthylique. Suivant les catalyseurs et les vitesses de passages utilisées, la pression et la température peuvent varier dans de très larges limites. En général, pour ne pas avoir d'alcool méthylique, la température doit être d'autant plus élevée que la pression est plus haute et la vitesse de passage plus grande.

De même, le rapport carbures-alcools dans les produits obtenus croît avec la température et décroît avec la pression.

En se guidant sur cette règle, il suffit de quelques essais pour trouver dans chaque cas particulier les conditions requises.

Dans cette première synthèse, une partie seulement du mélange de CO et de H² est transformée en produits liquides, mais le gaz restant, ne renfermant pratiquement pas de carbures saturés, peut repasser plusieurs fois de suite sur le catalyseur après séparation des liquides et être presque intégralement converti en produits utiles.

Les produits liquides obtenus retiennent plus ou moins en dissolution des carbures éthyléniques gazeux, surtout lorsque leur séparation est faite sous pression. Après détente du liquide, les gaz dégagés sont mélangés aux gaz produits ultérieurement. Le liquide restant se sépare généralement en deux couches, surtout lorsque le rapport carbures-alcools est élevé, le liquide est ensuite soumis à la déshydratation.

Celle-ci peut avoir lieu par passage sur tous les catalyseurs de déshydratation

connus, par exemple sur de l'alumine ou de l'acide phosphorique. Elle s'accompagne toujours plus ou moins d'une certaine polymérisation et l'on obtient finalement des carbures liquides et des carbures gazeux. Après séparation convenable des produits liquides, les carbures gazeux très riches en iso-oléfines sont facilement polymérisés en carbures liquides à l'aide de procédés connus, par exemple à l'aide de SO³H², en phase liquide ou de PO⁴H³, en phase gazeuse.

Les carburants ainsi obtenus peuvent être utilisés directement soit seuls, soit en mélange avec des essences d'autre provenance, éventuellement après adjonction d'un inhibiteur de gommage. Mais on augmente encore notablement leur indice d'octane et leur stabilité en les hydrogénant en carbures saturés par les méthodes connues.

En agissant convenablement sur les conditions de température, de pression et de vitesse de passage au cours de ces diverses opérations, tout en restant pour la première synthèse dans les limites où la formation du méthanol est évitée comme il est dit ci-dessus, on peut régler presque à volonté la courbe de distillation du carburant final. On peut, par exemple, n'obtenir que des carburants passant au-dessous de 200° C., sans qu'il y ait formation d'huiles qu'il faudrait craquer ultérieurement. De même, la limite de distillation inférieure et la tension de vapeur se règlent très aisément en réglant les conditions de séparation des carbures non saturés liquides et gazeux avant la polymérisation.

On arrive ainsi à transformer presque intégralement l'oxyde de carbone et l'hydrogène en carburants très indétonants, très stables, à point de congélation bas, à pouvoir calorifique élevé et présentant la courbe de distillation et la tension de vapeur désirée suivant l'usage que l'on a en vue.

Les différentes opérations décrites ci-dessus ont été nettement séparées les unes des autres pour mieux faire comprendre l'invention, mais en réalité elles empiètent toujours plus ou moins les unes sur les

autres. Au cours de la première synthèse, il y a évidemment en même temps que formation d'alcool, déshydratation de ceux-ci en oléfines, polymérisation plus ou
 5 moins avancée et parfois même hydrogénéation partielle. On peut même n'obtenir que des carbures et les opérations ultérieures ne comportent plus que la séparation des carbures liquides et gazeux et la
 10 polymérisation de ces derniers, avec éventuellement hydrogénéation du mélange des carbures liquides obtenus. Dans ce cas encore, les catalyseurs étant choisis parmi ceux qui donnent surtout de l'alcool iso-
 15 butylique et des alcools à chaîne ramifiée, les carbures finalement obtenus seront eux-mêmes à chaîne très ramifiée et riches en iso-octane, donc très indétonants.

De même, au cours de la déshydratation catalytique, il y a toujours en même temps polymérisation et l'on peut au
 20 besoin réunir ces deux opérations en une seule. Mais, en général, on règle mieux la qualité de l'essence finale en séparant les
 25 divers stades de la fabrication.

On peut, à titre d'exemple, citer le mode opératoire suivant :

Le catalyseur est préparé en précipitant par un excès de carbonate de soude une
 30 solution renfermant 30 kg. d'azotate de zinc hydraté à $6H_2O$ et 30 kg. d'azotate de manganèse hydraté à $6H_2O$. Après lavage complet, le précipité est essoré et on y
 35 ajoute 15 kg. de chromate de lithium neutre et anhydre. Après dessiccation, le catalyseur est introduit dans un four à catalyse sous pression, parcouru par un courant d'un
 40 mélange gazeux renfermant $1/3$ de CO et $2/3$ d'hydrogène. Après séparation, par condensation, des produits liquides formés, le mélange gazeux repasse sur le catalyseur. De temps en temps, une petite partie de gaz en circulation est extraite pour
 45 éviter l'accumulation des gaz inertes qui existent toujours dans le mélange initial ou qui se sont formés au cours de la synthèse.

Si l'on opère à 150 atmosphères et à 400° C. avec une vitesse de passage de
 50 l'ordre de 200 litres par heure et par litre de catalyseur, les produits liquides condensés sont constitués par un mélange d'eau et

d'alcool méthylique et d'alcools supérieurs riches en alcool isobutylique, la proportion d'alcool méthylique atteignant 40 à 45 %
 55 du poids total du liquide condensé.

Au contraire, si l'on opère à la même pression, mais à 500° C. et avec une vitesse de passage moitié moindre, les produits
 60 liquides ne renferment pratiquement plus d'alcool méthylique. Ils se séparent en deux couches : la couche inférieure, correspondant à un peu plus de la moitié du condensat, est constituée par de l'eau renfermant un peu d'alcools en dissolution ;
 65 la couche supérieure est constituée par un mélange d'alcools et d'hydrocarbures liquides en majeure partie non saturés. On constate cependant la présence d'un peu de carbures saturés, car il y a toujours en
 70 même temps une légère hydrogénéation. Les deux couches sont déshydratées par passage sur de l'alumine à 400° C. à la pression atmosphérique selon la technique courante. Au cours de ce traitement, les
 75 alcools sont entièrement déshydratés et les carbures non saturés formés sont en partie polymérisés. On obtient ainsi un liquide, qui se sépare en deux couches, et un gaz. La couche liquide inférieure constituée
 80 uniquement par de l'eau est soutirée. La couche supérieure est constituée par un mélange d'hydrocarbure, sans alcools, distillant entre 30 et 160° C.

Le mélange est rectifié dans une colonne
 85 à plateaux. On met de côté la fraction, de beaucoup la plus importante, qui passe au-dessus de 50° C. Les gaz qui s'échappent au moment de la détente des produits liquides à la pression atmosphérique au cours
 90 de la première synthèse, au moment de la déshydratation sur l'alumine et au cours de la rectification, sont envoyés dans une tour d'absorption parcourue à la température ordinaire par de l'acide sulfurique
 95 à 65 % en poids. Les iso-oléfines, et principalement l'iso-butylène que ces gaz renferment en grande quantité sont absorbés à l'état d'éthers sulfuriques acides. Par chauffage rapide à 100° C. de la solution
 100 sulfurique, la polymérisation des iso-oléfines se produit et l'on décante la couche de polymères qui surnage. Cette couche qui renferme une très forte proportion

d'iso-octène est ajoutée au mélange d'hydrocarbures rectifiés obtenus précédemment et le tout est ensuite hydrogéné sur du sulfure de molybdène à 130-150 atmosphères et 350° C.

Les produits gazeux restant après ces traitements et les fractions distillant au-dessous de 50° C., qui présentent d'ailleurs une très faible fraction du total, sont renvoyés au gazogène servant à la préparation du mélange gazeux initial pour être retransformés en oxyde de carbone et hydrogène, à moins que l'on ait une utilisation plus avantageuse. On obtient de cette façon la transformation presque intégrale de l'oxyde de carbone et d'hydrogène en carburants passant complètement au-dessous de 200° C. et possédant des qualités remarquables de résistance à la détonation.

Cet exemple n'est donné, bien entendu, que pour mieux faire comprendre l'invention et de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre du présent brevet.

On peut par exemple remplacer dans le catalyseur indiqué ci-dessus le zinc par le cadmium et le lithium par le potassium.

Sous 150 atmosphères et avec la vitesse de passage de 100 litres par heure et par litre de catalyseur, il convient dans ce cas d'opérer à 425° C.-450° C.

On peut également remplacer l'alumine dans l'opération de déshydratation par d'autres catalyseurs de déshydratation, tels que l'oxyde bleu de tungstène ou l'acide phosphorique déposé sur un support convenable.

La polymérisation des oléfines gazeuses peut être faite en phase gazeuse par passage sous pression sur un catalyseur approprié selon les techniques connues.

L'hydrogénation finale peut être faite à la pression atmosphérique sur un catalyseur au nickel.

Au lieu de mélanger, comme dans l'exemple précédent, la couche liquide, obtenue par chauffage de la solution sulfurique d'esters d'isooléfines, au reste du carburant, on peut au contraire en extraire

l'isooctène par distillation fractionnée, hydrogéner cet isooctène en isooctane et mélanger celui-ci avec une essence d'autre provenance. De nombreuses autres variantes peuvent également être employées, le point principal de l'invention consistant en somme à provoquer en premier lieu la combinaison de l'oxyde de carbone et d'hydrogène avec des catalyseurs du type indiqué ci-dessus, en se plaçant dans des conditions de température, de pression et de vitesses de passages telles qu'il y ait formation d'un mélange d'alcools supérieurs et d'hydrocarbures sans production d'alcool méthylique.

RÉSUMÉ.

L'invention vise :

Un procédé de préparation de carburants très indétonants et de haute valeur consistant à soumettre des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène à l'action de catalyseurs du type de ceux que l'on utilise dans la synthèse des alcools supérieurs à chaîne ramifiée, sous des pressions et à des températures qui peuvent varier dans de très larges limites, en réglant les conditions de température, de pression et de vitesse de passage de façon à obtenir des mélanges d'alcools et de carbures en majeure partie non saturés sans qu'il y ait formation notable d'alcool méthylique, à transformer ensuite, par déshydratation à l'aide des moyens connus les alcools en carbures, à séparer les carbures liquides des carbures gazeux, à polymériser les carbures gazeux en carbures liquides par tous les moyens connus et enfin, éventuellement, à transformer les carbures liquides non saturés obtenus en carbures saturés, par hydrogénation catalytique, plusieurs de ces opérations pouvant être au besoin effectuées en même temps et dans le même appareil.

Compagnie
de Produits Chimiques et Électrométallurgiques
ALAIS, FROGES ET GAMARGUE.

Par procuration :

Société DORR et ARMEGAUD aîné.